

10 Rec
日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

21.01.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日
Date of Application:

2002年 1月21日

REC'D 14 MAR 2003

出願番号
Application Number:

特願2002-012222

[ST.10/C]:

[JP 2002-012222]

出願人
Applicant(s):

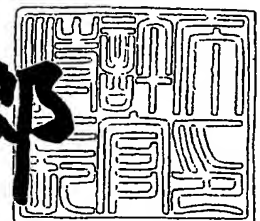
タイホー工業株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 2月25日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3010201

BEST AVAILABLE COPY

【書類名】 特許願

【整理番号】 T1P066X

【提出日】 平成14年 1月21日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C07F 13/00
C07C 69/54

【発明者】

【住所又は居所】 東京都文京区本郷2丁目35-16 コータス弓町40
2号

【氏名】 仲矢 忠雄

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県海老名市国分北1-33-15 レオパレスB
P246 A館105号

【氏名】 田島 晶夫

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市鶴見区北寺尾1丁目13-21

【氏名】 山内 隆夫

【特許出願人】

【識別番号】 000108546

【氏名又は名称】 タイホー工業株式会社

【代表者】 小坂田 弘三

【代理人】

【識別番号】 100087594

【弁理士】

【氏名又は名称】 福村 直樹

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2001-313245

【出願日】 平成13年10月10日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 012069

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9722306

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

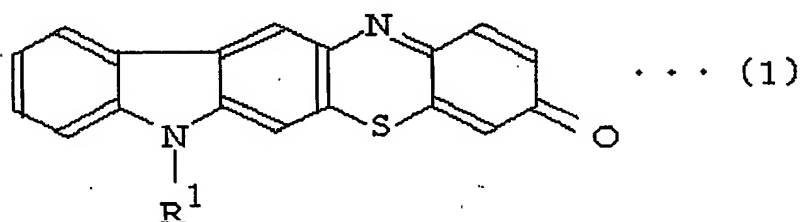
【発明の名称】 ナイルレッド系化合物、その製造方法、ナイルレッド系赤色発光化合物及びその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記構造式(1)で示される構造を有することを特徴とするナイルレッド系化合物。

【化1】

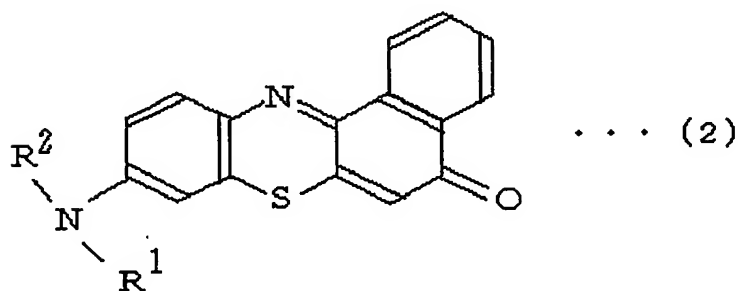


(但し、式中、 R^1 は、水素原子又はアルキル基を示す。)

【請求項2】

下記構造式(2)で示される構造を有することを特徴とするナイルレッド系化合物。

【化2】



(但し、式中、 R^1 及び R^2 は、水素原子又はアルキル基を示し、互いに同一であっても相違していても良い。)

【請求項3】

4-ニトロソフェノールと分子内の窒素原子に置換基 R^1 (但し、 R^1 は水素原子又はアルキル基を示す。)が結合したカルバゾール類とを反応させ、得られ

る生成物と硫黄とを反応させることを特徴とする前記請求項 1 に記載のナイルレッド系化合物の製造方法。

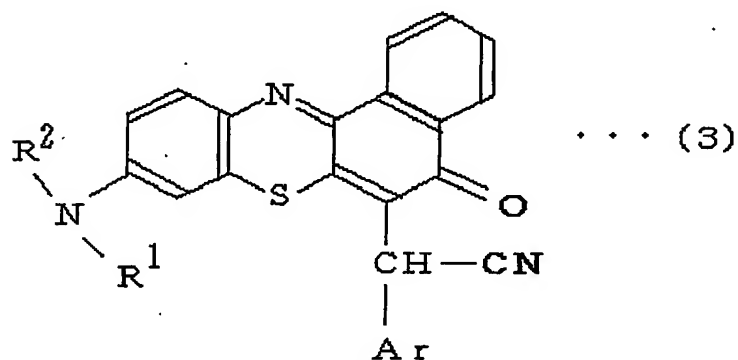
【請求項 4】

分子内の窒素原子に置換基 R^1 及び R^2 (但し、 R^1 及び R^2 は水素原子又はアルキル基を示し、互いに同一であっても相違していても良い。) が結合した 4-ニトロソアニリン類と 1-ナフトールとを反応させ、得られる生成物と硫黄とを反応させることを特徴とする前記請求項 2 に記載のナイルレッド系化合物の製造方法。

【請求項 5】

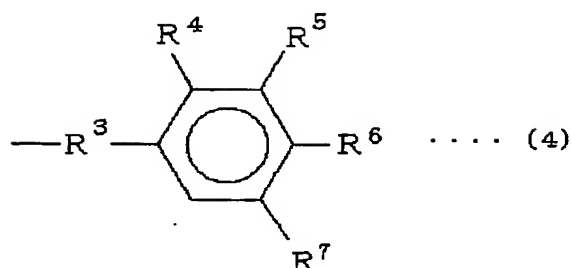
下記構造式 (3) で示される構造を有することを特徴とするナイルレッド系赤色発光化合物。

【化 3】



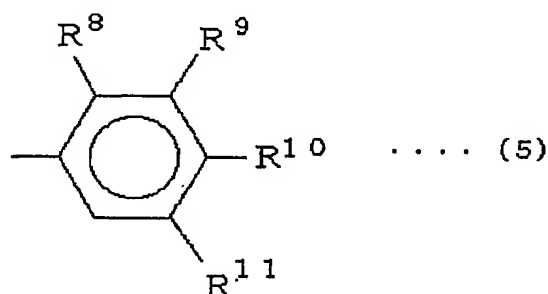
(ただし、前記 R^1 及び R^2 は水素原子又はアルキル基を示し、互いに同一であっても相違していても良い。前記 Ar は、以下の構造式 (4)、(6) 及び (7) のいずれかを示す。)

【化 4】



(但し、 R^3 は、単結合又はメチレン基を示す。 R^4 は、水素原子、又は R^5 と共同して形成される $-CF_2-O-CF_2-$ を示す。 R^5 は、フッ素原子、シアノ基、炭素数1～5のフッ素原子含有低級アルキル基、前記 R^4 と共同して形成される $-CF_2-O-CF_2-$ 、又は R^6 と共同して形成される $-CF_2-O-CF_2-$ を示す。 R^6 は、水素原子、シアノ基、フッ素原子、炭素数1～5のフッ素原子含有低級アルキル基、前記 R^5 と共同して形成される $-CF_2-O-CF_2-$ 、又は構造式(5)で示される基を示す。 R^7 は、 R^6 が水素原子であるときには水素原子又は炭素数1～5のフッ素原子含有低級アルキル基を示し、 R^6 が水素原子以外の基であるときには水素原子を示す。)

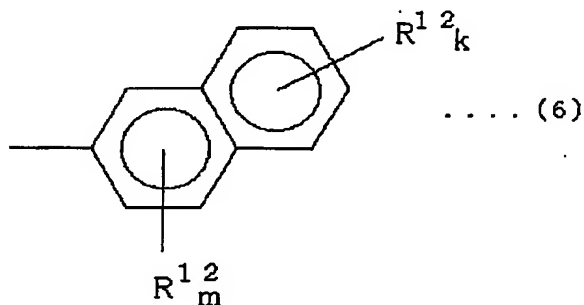
【化 5】



(但し、 R^8 は、水素原子、又は R^9 と共同して形成される $-CF_2-O-CF_2-$ を示す。 R^9 は、フッ素原子、シアノ基、炭素数1～5のフッ素原子含有低級アルキル基、前記 R^8 と共同して形成される $-CF_2-O-CF_2-$ 、又は R^{10} と共同して形成される $-CF_2-O-CF_2-$ を示す。 R^{10} は、水素原子、シアノ基、フッ素原子、炭素数1～5のフッ素原子含有低級アルキル基、前記 R^9 と共同して形成される $-CF_2-O-CF_2-$ を示す。 R^{11} は、 R^{10} が

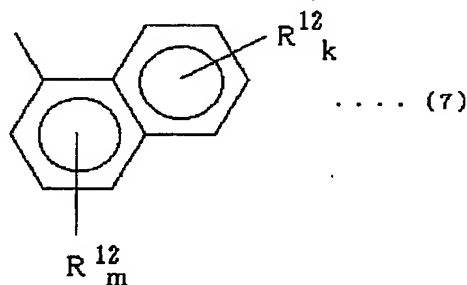
水素原子であるときには水素原子又は炭素数 1～5 のフッ素原子含有低級アルキル基を示し、 R^{10} が水素原子以外の基であるときには水素原子を示す。)

【化 6】



(但し、 R^{12} はフッ素原子、シアノ基、炭素数 1～5 のフッ素原子含有低級アルキル基を示す。 k は 1～4 の整数を示し、 m は 1～3 の整数を示す。 m と k との合計個数の R^{12} は同一であっても相違していても良い。)

【化 7】

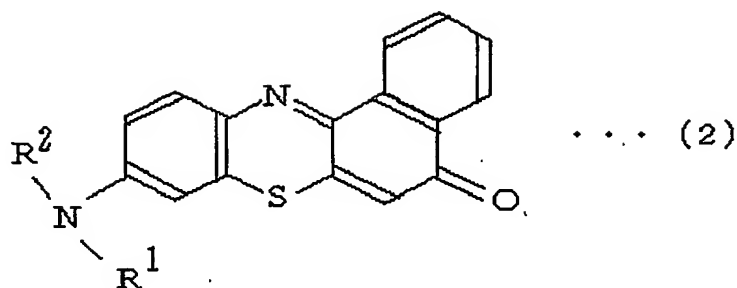


(但し、 R^{12} 、 k 及び m は、前記と同様の意味を有する。)

【請求項 6】

前記構造式 (2) で示されるナイルレッド系化合物と $NC-CH_2-Ar$ (但し、 Ar は前記請求項 5 におけるのと同様の意味を示す) で示される電子吸引性芳香族系アセトニトリルとを反応させることを特徴とする前記構造式 (3) で示されるナイルレッド系赤色発光化合物の製造方法。

【化 8】



(但し、 R^1 及び R^2 は前記請求項と同様の意味を示す。)

【請求項 7】

一対の電極間に、前記請求項 6 に記載のナイルレッド系赤色発光化合物を含有する発光層を設けてなることを特徴とする発光素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

この発明は、ナイルレッド系化合物、その製造方法、ナイルレッド系赤色発光化合物及びその製造方法、並びに発光素子に関し、更に詳しくは、電気的エネルギーを印加すると深紅に近い赤色の発光が高輝度で可能なナイルレッド系赤色発光化合物及びその製造方法、前記ナイルレッド系赤色発光化合物を容易に合成することのできる前駆体としてのナイルレッド系化合物及びその新規な製造方法、並びに前記ナイルレッド系赤色発光化合物を利用した発光素子に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】

従来、有機電界発光素子（別に有機エレクトロルミネッセンス素子或いは有機 EL 素子とも称されている。）として種々の有機化合物が提案されている。

【0003】

しかしながら、赤色発光が可能で、発光輝度が高く、熱及び光等に安定な有機化合物は、未だ開発されていないのが現状である。

【0004】

この発明の目的は、高い発光輝度であり、及び／又は C I E 色度における X 座

標が0.63を超える赤色発光が可能であり、熱及び光等に安定な有機系の赤色発光化合物、及びその製造方法、前記赤色発光化合物を製造するための新規化合物及びその製造方法、並びにその有機系赤色発光化合物を使用する発光素子を提供することにある。

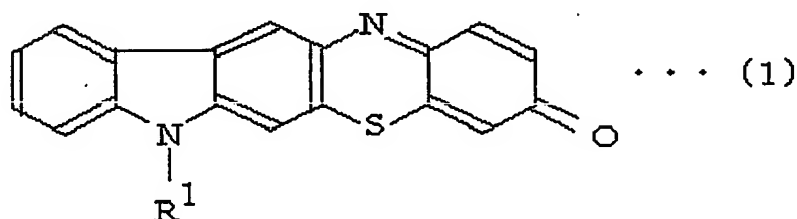
【0005】

【課題を解決するための手段】

前記課題を解決するためのこの発明の手段は、下記構造式(1)で示される構造を有することを特徴とするナイルレッド系化合物であり、また、

【0006】

【化9】



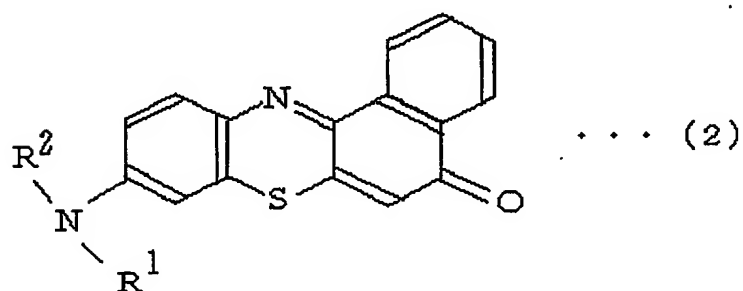
【0007】

(但し、式中、 R^1 は、水素原子又はアルキル基を示す。)

下記構造式(2)で示される構造を有することを特徴とするナイルレッド系化合物である。

【0008】

【化10】



【0009】

(但し、式中、 R^1 及び R^2 は、水素原子又はアルキル基を示し、互いに同一で

あっても相違していても良い。)

前記課題を解決するためのこの発明の手段は、

4-ニトロソフェノールと分子内の窒素原子に置換基 R^1 (但し、 R^1 は水素原子又はアルキル基を示す。) が結合したカルバゾール類とを反応させ、得られる生成物と硫黄とを反応させることを特徴とする前記構造式 (1) の構造を有するナイルレッド系化合物の製造方法であり、また、

分子内の窒素原子に置換基 R^1 及び R^2 (但し、 R^1 及び R^2 は水素原子又はアルキル基を示し、互いに同一であっても相違していても良い。) が結合した4-ニトロソアニリン類と1-ナフトールとを反応させ、得られる生成物と硫黄とを反応させることを特徴とする構造式 (2) の構造を有するナイルレッド系化合物の製造方法である。

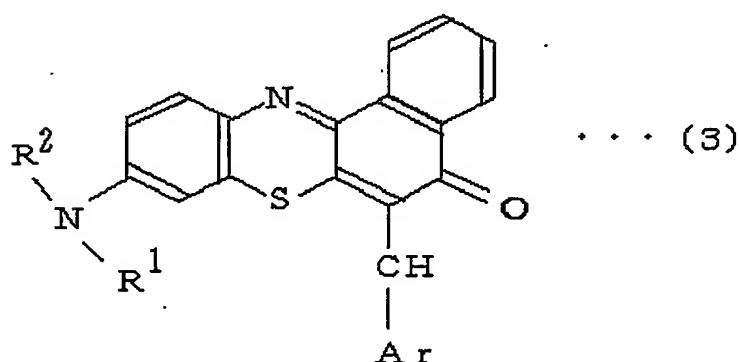
【0010】

前記課題を解決するためのこの発明の手段は、

下記構造式 (3) で示される構造を有することを特徴とするナイルレッド系赤色発光化合物である。

【0011】

【化11】

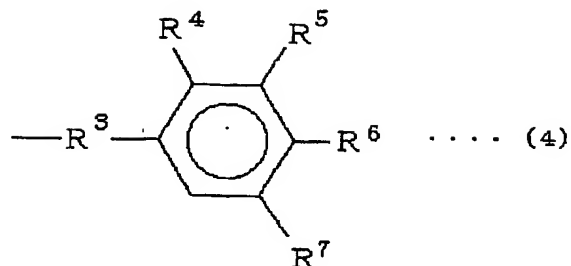


【0012】

(ただし、前記 R^1 及び R^2 は水素原子又はアルキル基を示し、互いに同一であっても相違していても良い。前記 Ar は、以下の構造式 (4)、(6) 及び (7) のいずれかを示す。)

【0013】

【化12】

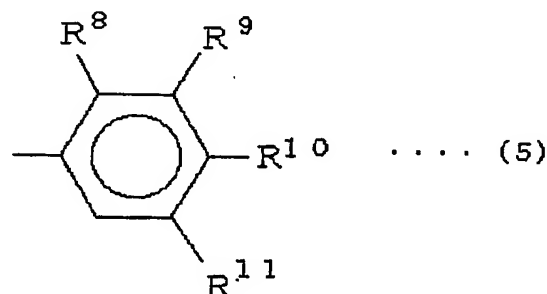


【0014】

(但し、R³は、単結合又はメチレン基を示す。R⁴は、水素原子、又はR⁵と共同して形成される $-\text{CF}_2-\text{O}-\text{CF}_2-$ を示す。R⁵は、フッ素原子、シアノ基、炭素数1～5のフッ素原子含有低級アルキル基、前記R⁴と共同して形成される $-\text{CF}_2-\text{O}-\text{CF}_2-$ 、又はR⁶と共同して形成される $-\text{CF}_2-\text{O}-\text{CF}_2-$ を示す。R⁶は、水素原子、シアノ基、フッ素原子、炭素数1～5のフッ素原子含有低級アルキル基、前記R⁵と共同して形成される $-\text{CF}_2-\text{O}-\text{CF}_2-$ 、又は構造式(5)で示される基を示す。R⁷は、R⁶が水素原子であるときには水素原子又は炭素数1～5のフッ素原子含有低級アルキル基を示し、R⁶が水素原子以外の基であるときには水素原子を示す。)

【0015】

【化13】



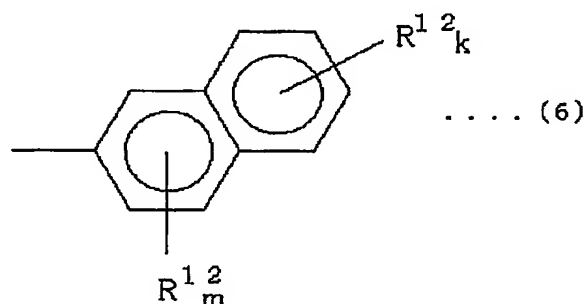
【0016】

(但し、R⁸は、水素原子、又はR⁹と共同して形成される $-\text{CF}_2-\text{O}-\text{CF}_2-$ を示す。R⁹は、フッ素原子、シアノ基、炭素数1～5のフッ素原子含有低

級アルキル基、前記 R^8 と共同して形成される $-CF_2-O-CF_2-$ 、又は R^{10} と共同して形成される $-CF_2-O-CF_2-$ を示す。 R^{10} は、水素原子、シアノ基、フッ素原子、炭素数1～5のフッ素原子含有低級アルキル基、前記 R^9 と共同して形成される $-CF_2-O-CF_2-$ を示す。 R^{11} は、 R^{10} が水素原子であるときには水素原子又は炭素数1～5のフッ素原子含有低級アルキル基を示し、 R^{10} が水素原子以外の基であるときには水素原子を示す。)

【0017】

【化14】

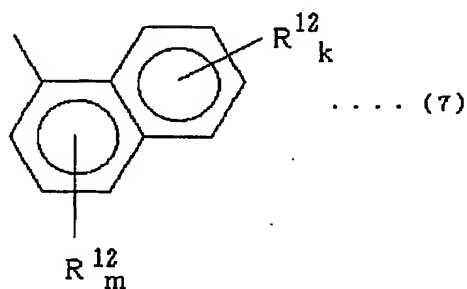


【0018】

(但し、 R^{12} はフッ素原子、シアノ基、炭素数1～5のフッ素原子含有低級アルキル基を示す。 k は1～4の整数を示し、 m は1～3の整数を示す。 m と k との合計個数の R^{12} は同一であっても相違していても良い。)

【0019】

【化15】



【0020】

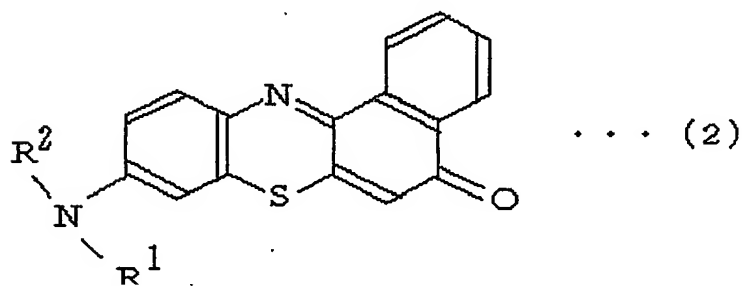
(但し、 R^{12} 、 k 及び m は、前記と同様の意味を有する。)

前記課題を解決するためのこの発明の手段は、

構造式(2)で示されるナイルレッド系化合物と $\text{NC}-\text{CH}_2-\text{Ar}$ (但し、 Ar は前記請求項5におけるのと同様の意味を示す)で示される電子吸引性芳香族系アセトニトリルとを反応させることを特徴とする前記構造式(3)で示されるナイルレッド系赤色発光化合物の製造方法である。

【0021】

【化16】



【0022】

(但し、 R^1 及び R^2 は前記請求項と同様の意味を示す。)

前記課題を解決するためのこの発明の手段は、

一对の電極間に、前記構造式(2)で示される構造を有するナイルレッド系赤色発光化合物を含有する発光層を設けてなることを特徴とする発光素子である。

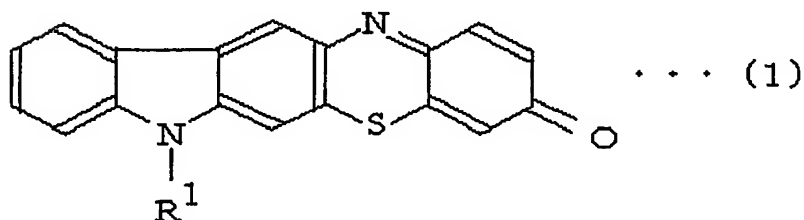
【0023】

【発明の実施の形態】

この発明に係るナイルレッド系化合物は構造式(1)で示される。

【0024】

【化17】



【0025】

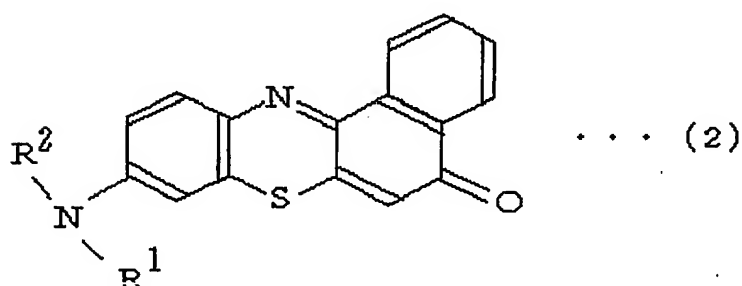
但し、式中、 R^1 は、水素原子又はアルキル基を示す。 R^1 がアルキル基であるとき、そのアルキル基としては、メチル基、エチル基、婦プロピル基、ブチル基、ペンチル基等の炭素数が1～5の低級アルキル基が好ましい。

【0026】

この発明に係る他のナイルレッド系化合物は、下記構造式(2)で示される。

【0027】

【化18】



【0028】

但し、式中、 R^1 は、前記と同様の意味を有し、 R^2 は、水素原子又はアルキル基を示す。 R^1 と R^2 とは、同一であっても相違していても良い。 R^1 又は R^2 がアルキル基である場合、そのアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基等の炭素数が1～5の低級アルキル基が好ましい。

【0029】

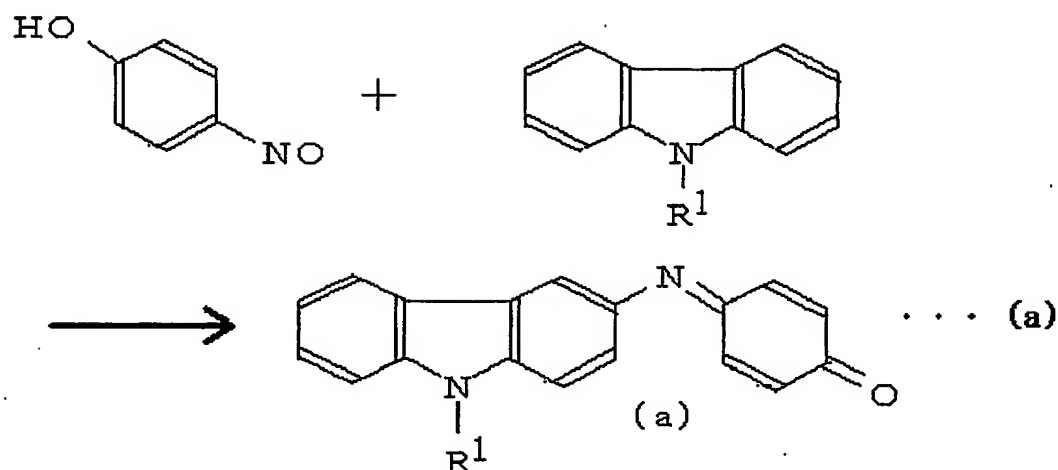
前記構造式(1)で示されるナイルレッド系化合物は、以下のようにして製造されることができる。

【0030】

先ず、以下の反応式(a)に従って、4-ニトロソフェノールと分子内の窒素原子に置換基 R^1 (但し、 R^1 は前記と同様の意味を示す。)が結合したカルバゾール類とを反応させて構造式(a)で示される生成物を合成する。

【0031】

【化19】



【0032】

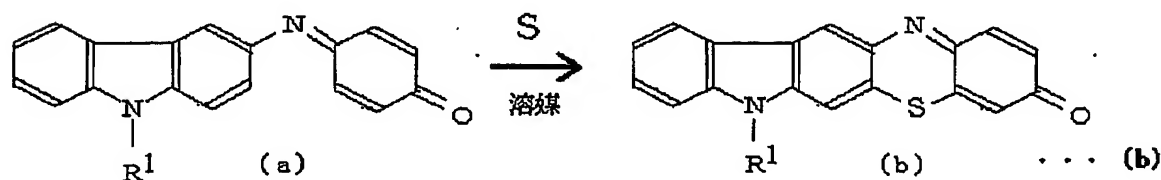
この反応式 (a) で示される反応は、反応原料を例えば溶媒である硫酸中で、温度 $-70\sim-40^{\circ}\text{C}$ に冷却しながら、1～10時間程度の時間をかけて攪拌することにより、進行する。

【0033】

次いで、以下の反応式 (b) に示されるように、前記反応により得られる生成物 (a) と硫黄とを、 α -ジクロロベンゼン等の極性芳香族化合物溶媒中で反応させることにより、前記構造式 (1) で示されるこの発明のナイルレッド系化合物 (b) が製造される。なお、前記極性芳香族化合物溶媒は、極性を有する芳香族化合物であって、この発明における反応の進行を妨げない溶剤をいう。

【0034】

【化20】



【0035】

この反応式 (b) に示される反応の条件として、 $100\sim250^{\circ}\text{C}$ に30分～5時間の時間をかけて加熱することを挙げることができる。

【0036】

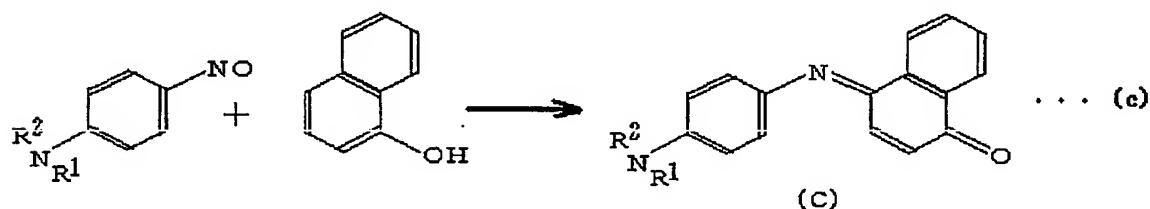
一方、この発明に係る前記構造式(2)で示されるナイルレッド系化合物は、以下のようにして製造されることができる。

【0037】

先ず、以下の反応式(c)式に従って、分子内の窒素原子に置換基 R^1 及び R^2 (但し、 R^1 及び R^2 は前記と同様の意味を示す。)が結合した4-ニトロソアニリン類と1-ナフトールとを反応させ、構造式(c)で示される生成物を合成する。

【0038】

【化21】



【0039】

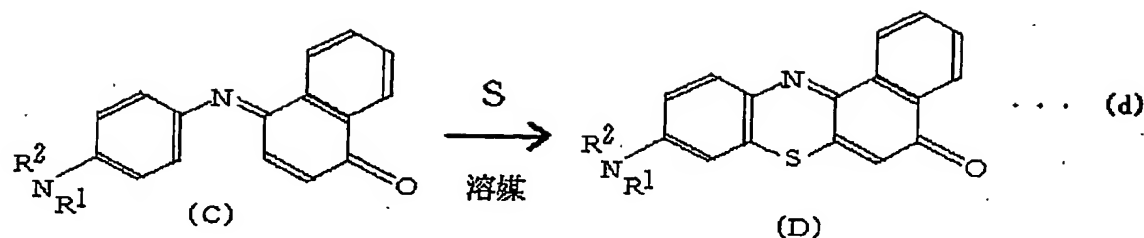
この反応式(c)で示される反応は、たとえば、アルカリ性にした水性溶媒たとえば水中で、冷却しながら反応原料を混合し、次いで0～100℃で1～10時間程度の時間をかけて攪拌することにより、進行する。

【0040】

次いで、以下の反応式(d)に示されるように、前記反応により得られる生成物(a)と硫黄とを、o-ジクロロベンゼン等の極性芳香族化合物溶媒中で反応させることにより、前記式(1)で示されるこの発明のナイルレッド系化合物(d)が製造される。

【0041】

【化 2 2】



【0042】

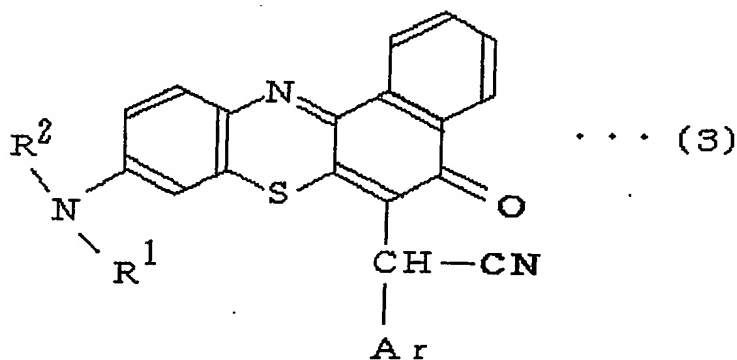
この反応式 (d) に示される反応の条件として、100～250℃に30分～5時間の時間をかけて加熱することを挙げることができる。

【0043】

前記構造式 (2) で示される構造を有するナイルレッド系化合物は、構造式 (3) で示す構造を有するナイルレッド系赤色発光化合物の原料乃至前駆体として有用である。

【0044】

【化 2 3】

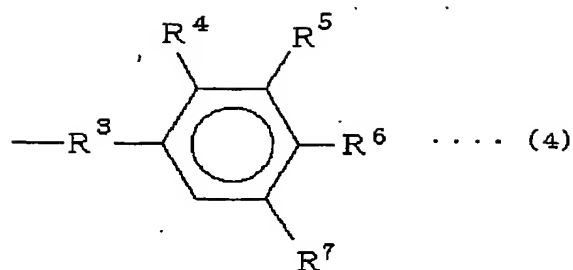


【0045】

前記構造式 (3) 中、 R^1 及び R^2 は前記と同様の意味を有する。前記構造式 (3) における Ar は、以下の構造式 (4)、(6) 及び (7) のいずれかの構造を有する。

【0046】

【化24】

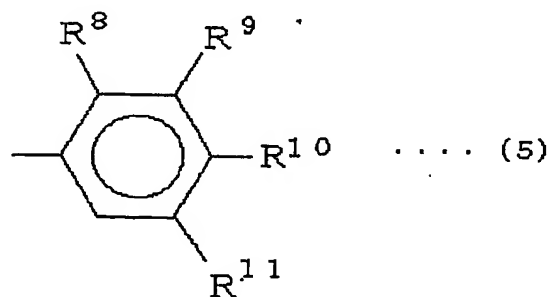


【0047】

但し、 R^3 は、単結合又はメチレン基を示す。 R^4 は、水素原子、又は R^5 と共同して形成される $-CF_2-O-CF_2-$ を示す。 R^5 は、フッ素原子、シアノ基、炭素数1～5のフッ素原子含有低級アルキル基、前記 R^4 と共同して形成される $-CF_2-O-CF_2-$ 、又は R^6 と共同して形成される $-CF_2-O-CF_2-$ を示す。 R^6 は、水素原子、シアノ基、フッ素原子、炭素数1～5のフッ素原子含有低級アルキル基、前記 R^5 と共同して形成される $-CF_2-O-CF_2-$ 、又は構造式(5)で示される基を示す。 R^7 は、 R^6 が水素原子であるときには水素原子又は炭素数1～5のフッ素原子含有低級アルキル基を示し、 R^6 が水素原子以外の基であるときには水素原子を示す。

【0048】

【化25】



【0049】

但し、 R^8 は、水素原子、又は R^9 と共同して形成される $-CF_2-O-CF_2-$ を示す。 R^9 は、フッ素原子、シアノ基、炭素数1～5のフッ素原子含有低級アルキル基、前記 R^8 と共同して形成される $-CF_2-O-CF_2-$ 、又は R

R^{10} と共同して形成される $-CF_2-O-CF_2-$ を示す。 R^{10} は、水素原子、シアノ基、フッ素原子、炭素数 1～5 のフッ素原子含有低級アルキル基、前記 R^9 と共同して形成される $-CF_2-O-CF_2-$ を示す。 R^{11} は、 R^{10} が水素原子であるときには水素原子又は炭素数 1～5 のフッ素原子含有低級アルキル基を示し、 R^{10} が水素原子以外の基であるときには水素原子を示す。

【0050】

前記 R^5 、 R^6 、 R^9 、及び R^{10} で示される炭素数 1～5 のフッ素原子含有低級アルキル基としては、フッ素原子含有メチル基例えば、トリフルオロメチル基、ジフルオロメチル基、及びモノフルオロメチル基、フッ素原子含有エチル基例えばペンタフルオロエチル基、フッ素原子含有プロピル基例えばヘキサフルオロプロピル基、フッ素原子含有ペンチル基等を挙げることができる。これらの中でも好ましいフッ素原子含有低級アルキル基はフッ素原子含有メチル基である。

【0051】

前記構造式 (3) 中の Ar において、 R^3 が単結合又はメチレン基である場合に、好適な R^4 、 R^5 、 R^6 及び R^7 の組合せ例を、表 1 に示す。

【0052】

【表 1】

組合せ例	R ⁴	R ⁵	R ⁶	R ⁷
1	-H	-CF ₃	-H	-CF ₃
2	-H	-F	-CF ₃	-H
3	-H	-CF ₃	-F	-H
4	-H	-CF ₃	-CN	-H
5	-H	-CN	-CF ₃	-H
6	-H	-F	-CN	-H
7	-H	-CN	-F	-H
8	-H	-F	-CF ₃	-H
9	-CF ₂ -O-CF ₂ -		-H	-H
10	-H	-CF ₂ -O-CF ₂ -		-H
11	-H	構造式 (5)	-H, -CF ₃ , -CN, 又は-H	-H
12	-F	-F	-CF ₃	-H
13	-CF ₃	-H	-CF ₃	-H

【0053】

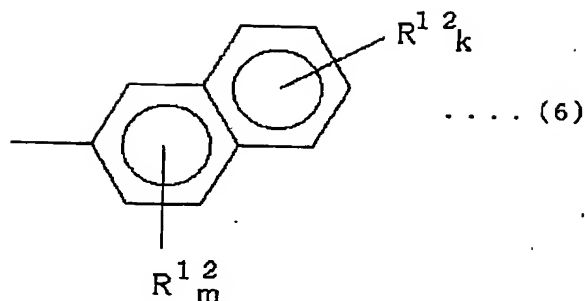
前記表 1 に示される好適例の外に、2, 4-ジフルオロフェニル基、2, 5-ジフルオロフェニル基、2, 6-ジフルオロフェニル基、3, 4-ジフルオロフェニル基、及び 3, 5-ジフルオロフェニル基等のフッ化フェニル基、3-トリフルオロメチルフェニル基、4-トリフルオロメチルフェニル基、及び 3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル基等のトリフルオロメチルフェニル基、及び 4-フルオロ-3-トリフルオロメチルフェニル基、6-フルオロ-2-トリフルオロメチルフェニル基等のフルオロトリフルオロメチルフェニル基等を Ar の好適例として挙げることができる。

【0054】

Ar の一つは、構造式 (6) で示される。

【0055】

【化 26】



【0056】

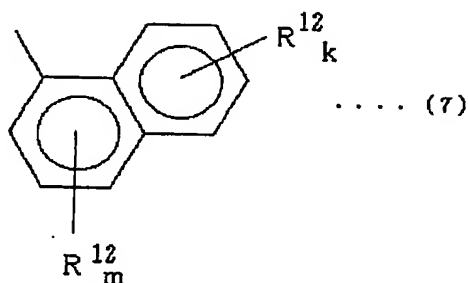
但し、 R^{12} はフッ素原子、シアノ基、炭素数 1～5 のフッ素原子含有低級アルキル基を示す。k は 1～4 の整数を示し、m は 1～3 の整数を示す。m と k との合計個数の R^{12} は同一であっても相違していても良い。

【0057】

Ar の他の一つは構造式 (7) で示される。

【0058】

【化 27】



【0059】

但し、 R^{12} 、k 及び m は、前記と同様の意味を有する。

【0060】

構造式 (6) 又は (7) で示されるナフチル基は、フッ素原子、シアノ基、炭素数 1～5 のフッ素原子含有低級アルキルと言う電子吸引性基を有しているので、ナイルレッド骨格における π 電子とフッ素系の置換基又はシアノ基とが超共役効果を発揮して赤色発光を容易にする。

【0061】

ナフチル基に結合する炭素数1～5のフッ素原子含有低級アルキル基は、構造式(4)における炭素数1～5のフッ素原子含有低級アルキル基と同様である。ナフチル基に結合する炭素数1～5のフッ素原子含有低級アルキル基の中でも、トリフルオロメチル基が好適である。

【0062】

構造式(6)で示されるナフチル基の内、1-ナフチル基に関しては、例えば、1個のトリフルオロメチル基が2位、3位、4位、5位、6位、7位又は8位に結合する(トリフルオロメチル)-1-ナフチル基、フッ素原子が2位、3位、4位、5位、6位、7位又は8位に結合するフルオロ-1-ナフチル基、2個のトリフルオロメチル基が2位及び3位、2位及び4位、2位及び5位、2位及び6位、2位及び7位、2位及び8位、3位及び4位、3位及び5位、3位及び6位、3位及び7位、3位及び8位、4位及び5位、4位及び6位、4位及び7位、4位及び8位、5位及び6位、5位及び7位、5位及び8位、6位及び7位、6位及び8位、又は7位及び8位に結合するビス(トリフルオロメチル)-1-ナフチル基、2個のフッ素原子が2位及び3位、2位及び4位、2位及び5位、2位及び6位、2位及び7位、2位及び8位、3位及び4位、3位及び5位、3位及び6位、3位及び7位、3位及び8位、4位及び5位、4位及び6位、4位及び7位、4位及び8位、5位及び6位、5位及び7位、5位及び8位、6位及び7位、6位及び8位、又は7位及び8位に結合するジフルオロ-1-ナフチル基、3個のトリフルオロメチル基が2位、3位及び4位、2位、3位及び5位、2位、3位及び6位、2位、3位及び7位、2位、3位及び8位、2位、4位及び5位、2位、4位及び6位、2位、4位及び7位、2位、4位及び8位、2位、5位及び6位、2位、5位及び7位、2位、5位及び8位、2位、6位及び7位、2位、5位及び8位、3位、4位及び5位、3位、4位及び6位、3位、4位及び7位、3位、4位及び8位、3位、5位及び6位、3位、5位及び7位、3位、5位及び8位、3位、6位及び7位、3位、6位及び8位、4位、7位及び8位、4位、5位及び6位、4位、5位及び7位、4位、5位及び8位、4位、6位及び7位、4位、6位及び8位、4位、7位及び8位、5位、6位及び

7位、5位、6位及び8位、5位、7位及び8位、並びに6位、7位及び8位に結合するトリ（トリフルオロメチル）-1-ナフチル基、3個のフッ素原子が2位、3位及び4位、2位、3位及び5位、2位、3位及び6位、2位、3位及び7位、2位、3位及び8位、2位、4位及び5位、2位、4位及び6位、2位、4位及び7位、2位、4位及び8位、2位、5位及び6位、2位、5位及び7位、2位、5位及び8位、2位、6位及び7位、2位、5位及び8位、3位、4位及び5位、3位、4位及び6位、3位、4位及び7位、3位、4位及び8位、3位、5位及び6位、3位、5位及び7位、3位、5位及び8位、3位、6位及び7位、3位、6位及び8位、4位、7位及び8位、4位、5位及び6位、4位、5位及び7位、4位、5位及び8位、4位、6位及び7位、4位、6位及び8位、4位、7位及び8位、5位、6位及び7位、5位、6位及び8位、5位、7位及び8位、並びに6位、7位及び8位に結合するトリフルオロ-1-ナフチル基、並びに2, 3, 4, 5, 6, 7, 8-ヘプタフルオロ-1-ナフチル基を挙げることができる。

【0063】

構造式（7）で示されるナフチル基の内、例えば、1個のトリフルオロメチル基が1位、3位、4位、5位、6位、7位又は8位に結合する（トリフルオロメチル）-2-ナフチル基、フッ素原子が1位、3位、4位、5位、6位、7位又は8位に結合するフルオロ-2-ナフチル基、2個のトリフルオロメチル基が1位及び3位、1位及び4位、1位及び5位、1位及び6位、1位及び7位、1位及び8位、3位及び4位、3位及び5位、3位及び6位、3位及び7位、3位及び8位、4位及び5位、4位及び6位、4位及び7位、4位及び8位、5位及び6位、5位及び7位、5位及び8位、6位及び7位、6位及び8位、又は7位及び8位に結合するビス（トリフルオロメチル）-2-ナフチル基、2個のフッ素原子が1位及び3位、1位及び4位、1位及び5位、1位及び6位、1位及び7位、1位及び8位、3位及び4位、3位及び5位、3位及び6位、3位及び7位、3位及び8位、4位及び5位、4位及び6位、4位及び7位、4位及び8位、5位及び6位、5位及び7位、5位及び8位、6位及び7位、6位及び8位、又は7位及び8位に結合するジフルオロ-2-ナフチル基、3個のトリフルオロメ

チル基が1位、3位及び4位、1位、3位及び5位、1位、3位及び6位、1位、3位及び7位、1位、3位及び8位、1位、4位及び5位、1位、4位及び6位、1位、4位及び7位、1位、4位及び8位、1位、5位及び6位、1位、5位及び7位、1位、5位及び8位、1位、6位及び7位、1位、5位及び8位、3位、4位及び5位、3位、4位及び6位、3位、4位及び7位、3位、4位及び8位、3位、5位及び6位、3位、5位及び7位、3位、5位及び8位、3位、6位及び7位、3位、6位及び8位、4位、7位及び8位、4位、5位及び6位、4位、5位及び7位、4位、5位及び8位、4位、6位及び7位、4位、6位及び8位、4位、7位及び8位、5位、6位及び7位、5位、6位及び8位、5位、7位及び8位、並びに6位、7位及び8位に結合するトリ（トリフルオロメチル）-2-ナフチル基、3個のフッ素原子が1位、3位及び4位、1位、3位及び5位、1位、3位及び6位、1位、3位及び7位、1位、3位及び8位、1位、4位及び5位、1位、4位及び6位、1位、4位及び7位、1位、4位及び8位、1位、5位及び6位、1位、5位及び7位、1位、5位及び8位、1位、6位及び7位、1位、5位及び8位、3位、4位及び5位、3位、4位及び6位、3位、4位及び7位、3位、4位及び8位、3位、5位及び6位、3位、5位及び7位、3位、5位及び8位、3位、6位及び7位、3位、6位及び8位、4位、7位及び8位、4位、5位及び6位、4位、5位及び7位、4位、5位及び8位、4位、6位及び7位、4位、6位及び8位、4位、7位及び8位、5位、6位及び7位、5位、6位及び8位、5位、7位及び8位、並びに6位、7位及び8位に結合するトリフルオロ-2-ナフチル基、並びに1, 3, 4, 5, 6, 7, 8-ヘプタフルオロ-2-ナフチル基を挙げることができる。

【0064】

構造式(3)で示されるナイルレッド系赤色発光化合物は、 $-NR^1R^2$ が電子供与性基であり、骨格中に結合する窒素原子とカルボニル基とでキノイド構造が形成されていることにより、カルボニル基側に π 電子の偏りが生じ、しかもフッ素原子を結合するArが強力な電子吸引性基であることによりArに結合する $-CH-$ の水素が δ^+ となり、その結果Arに結合するCHと隣接する芳香環との単結合が余剰共役効果により二重結合性を帯び、キナクリドン骨格上の π 電子

がAr側にも偏ることになる。そのような電子の偏りにより、僅かのエネルギーにより赤色発光が容易になる。この発明に係る新規なナイルレッド系赤色発光化合物は、 R^1-N-R^2 という電子供与性基がナイルレッド骨格における π 電子雲に電子を供与し、芳香族系電子吸引性基であるArにより電子を吸引すると言う構造により特徴付けられる。このナイルレッド系赤色発光化合物は、安定したナイルレッド骨格構造を有するので、化学的に安定であり、過酷な使用条件下においても、劣化しないという特異性を発揮する。

【0065】

構造式(3)で示されるナイルレッド系赤色発光化合物は、次のようにして製造することができる。

【0066】

すなわち、構造式(2)で示されるナイルレッド系化合物と $NC-CH_2-Ar$ (但し、Arは前記と同様の意味を示す。)で示される電子吸引性芳香族系アセトニトリルとを反応させる。

【0067】

前記ナイルレッド系化合物と前記電子吸引性芳香族系アセトニトリルとは、溶媒中で加熱することにより容易に反応する。該溶媒としては、無水酢酸、酢酸、炭素数が5以下である酸無水物、ベンゼン及びトルエン等の芳香族系溶剤、ジオキサン等を使用することができる。反応温度は、通常100～250℃、好ましくは100～170℃である。反応の終了後には、常法に従って精製操作及び分離操作をすることにより目的とするナイルレッド系赤色発光化合物を得ることができる。

【0068】

この発明に係るナイルレッド系赤色発光化合物は、単にナイルレッド系化合物と前記電子吸引性芳香族系アセトニトリルとを加熱するだけで容易に製造されることができる。このような簡便なナイルレッド系赤色発光化合物の製造方法は、工業的な製造方法である。

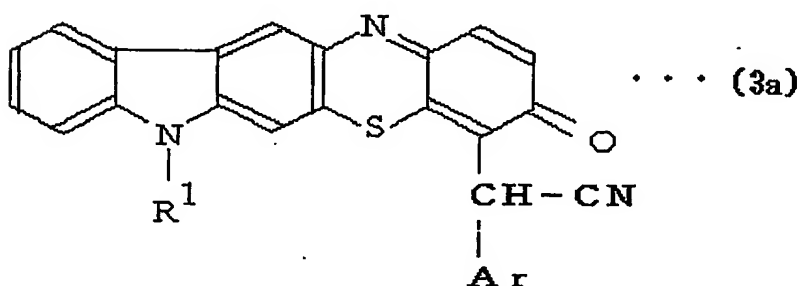
【0069】

なお、構造式(1)で示されるナイルレッド系化合物は、以下の構造式(3a

）で示す構造を有するナイルレッド系赤色発光化合物の原料乃至前駆体として有用である。構造式（3a）で示されるナイルレッド系赤色発光化合物は、前記構造式（1）で示されるナイルレッド系化合物と $\text{NC}-\text{CH}_2-\text{Ar}$ （但し、 Ar は前記と同様の意味を示す。）で示される電子吸引性芳香族系アセトニトリルとを反応させることにより、構造式（2）で示されるナイルレッド系赤色発光化合物と同様にして容易に製造することができる。

【0070】

【化28】



【0071】

この発明に係るナイルレッド系赤色発光化合物は、発光素子に使用される。この発光素子は、陽極と、ナイルレッド系赤色発光化合物含有の発光層と、この発光層の表面に形成された陰極とを有して成る構造を有する。この発光素子は、陽極及び陰極の間に、前記ナイルレッド系赤色発光化合物含有の発光層を有している限り様々のタイプの構造を採用することができる。この発光素子として、例えば、図1に示されるように、透明基板1の表面に形成された透明電極2と、その透明電極2の表面に形成されたところの、この発明に係る白色有機蛍光化合物を含有する発光層4と、この発光層4の表面に形成された陰極3とを備えて成る一層型有機発光素子を挙げることができる。又、これとは別のタイプの発光素子として、例えば、陽極と陰極との間に、電子を輸送する電子輸送性物質、ナイルレッド系赤色発光化合物、及びホールを輸送するホール輸送性物質を含有する発光層を有する一層型有機発光素子、陽極と陰極との間に、ホール輸送性物質を含有するホール輸送層と、ナイルレッド系赤色発光化合物含有の電子輸送性発光層と

を積層して成る二層型有機発光素子（例えば、陽極と陰極との間に、ホール輸送層と、ゲスト色素としてナイルレッド系赤色発光化合物及びホスト色素を含有する発光層とを積層して成る二層型色素ドープ型発光素子）、陽極と陰極との間に、電子輸送性物質を含有する電子輸送層と、前記ナイルレッド系赤色発光化合物を含有するホール輸送性発光層とを積層して成る二層型有機発光素子（例えば、陽極と陰極との間に、電子輸送層と、ゲスト色素としてナイルレッド系赤色発光化合物及びホスト色素とを含有する発光層とを積層して成る二層型色素ドープ型有機発光素子）、陽極と陰極との間に、ホール輸送層、ナイルレッド系赤色発光化合物含有の発光層及び電子輸送層を積層して成る三層型有機発光素子を挙げることができる。上記各種の有機発光素子において、一層の発光層、並びに二層及び三層からなる積層体を有機層と称されることがある。

【 0 0 7 2 】

上記発光素子は通常の基板上に形成されることができる。この基板としては、例えばガラス、プラスチック等の透明基板を挙げることができる。

【 0 0 7 3 】

前記陽極としては、仕事関数が大きくて透明であり、電圧を印加することにより前記膜にホールを注入することができる限り様々の素材を採用することができる。具体的には、陽極として、ITO、 In_2O_3 、 SnO_2 、 ZnO 、 CdO 等、及びそれらの化合物等の無機透明導電材料、及びポリアニリン等の導電性高分子材料等で形成することができる。

【 0 0 7 4 】

この陽極の膜厚は、通常、 $100 \sim 200 \mu\text{m}$ であり、表面抵抗が $10 \sim 20 \Omega/\square$ である。

【 0 0 7 5 】

この陽極は、前記基板上に、化学気相成長法、スプレーパイロリシス、真空蒸着法、電子ビーム蒸着法、スパッタ法、イオンビームスパッタ法、イオンプレーティング法、イオンアシスト蒸着法、その他の方法により形成されることができる。

【 0 0 7 6 】

前記陰極は、仕事関数の小さな物質が採用され、例えば、MgAg、アルミニウム合金、金属カルシウム等の、金属単体又は金属の合金で形成されることができる。好適な陰極はアルミニウムと少量のリチウムとの合金電極である。この陰極は、例えば基板の上に形成された前記発光層を含む有機層の表面に、蒸着技術により、容易に形成することができる。

【0077】

前記電子輸送性物質としては、例えば、2, 5-ビス(1-ナフチル)-1, 3, 4-オキサジアゾール(BND)、及び2-(4-tert-ブチルフェニル)-5-(4-ピフェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾール等のオキサジアゾール誘導体、並びに2, 5-ビス(5'-tert-ブチル-2'-ベンゾキサゾリル)チオフェン等を挙げることができる。また、電子輸送性物質として、例えばキノリノールアルミ錯体(Alq3)、ベンゾキノリノールベリリウム錯体(Beq2)等の金属錯体系材料を好適に使用することもできる。

【0078】

前記ホール輸送物質としては、トリフェニルアミン系化合物例えばN, N'-ジフェニル-N, N'-ジ(m-トリル)-ベンジジン(TPD)、及び α -NPD等、ヒドラゾン系化合物、スチルベン系化合物、複素環系化合物、 π 電子系スタースト正孔輸送物質等を挙げることができる。

【0079】

この発光素子における有機層は、蒸着法、並びに塗布法例えばスピncキャスト法、コート法及びディップ法のいずれかにより形成されることができる。

【0080】

蒸着法及び塗布法のいずれを採用するにしても、電極と有機層との間に、バッファ層を介装するのが好ましい。

【0081】

前記陰極と前記有機層との間に形成される前記バッファ層を形成することのできる材料として、例えば、フッ化リチウム等のアルカリ金属化合物、フッ化マグネシウム等のアルカリ土類金属化合物、酸化アルミニウム等の酸化物、4, 4'-ビスカルバゾールビフェニル(Cz-TPD)を挙げることができる。また、

例えばITO等の陽極と有機層との間に形成されるバッファ層を形成する材料として、例えばm-MTDATA(4, 4', 4''-トリス(3-メチルフェニルフェニルアミノ)トリフェニルアミン)、フタロシアニン、ポリアニリン、ポリチオフェン誘導体、無機酸化物例えば酸化モリブデン、酸化ルテニウム、酸化バナジウム、フッ化リチウムを挙げることができる。これらのバッファ層は、その材料を適切に選択することにより、発光素子の駆動電圧を低下させることができ、発光の量子効率を改善することができ、発光輝度の向上を達成することができる。

【0082】

蒸着法により形成することのできる好適な発光素子は、蒸着法により形成されたITO等の陽極の表面に、好適にはバッファ層を介して蒸着法により形成されたホール輸送層と、このホール輸送層の表面に、蒸着により形成されたところの、Alq₃、Bebq₂等のホスト色素とゲスト色素であるナイルレッド系赤色発光化合物とを含有する電子輸送性発光層と、この電子輸送性発光層の表面、好適にはバッファ層を介して蒸着法により形成された陰極とを積層して成る。

【0083】

この発光素子における電子輸送性発光層に含まれるナイルレッド系赤色発光化合物の含有量は、通常の場合、ホスト色素に対して0.001～50重量%、好ましくは0.01～10重量%である。ナイルレッド系赤色発光化合物の含有量が前記範囲内にあると、特に赤色発光が鮮やかに起こる。

【0084】

この電子輸送性発光層の厚みは、通常、30～300nm、好ましくは50～200nmである。この電子輸送性発光層の厚みが前記範囲にあると低電圧で高輝度の発光が可能に成るという利点がある。

【0085】

塗布法により形成することのできる好適な発光素子は、基板の表面に蒸着法により形成されたITP等の陽極と、この陽極の表面に、ナイルレッド系赤色発光化合物と電子輸送性材料とホール輸送性高分子とを含有する溶液を塗布し、乾燥することにより形成されて成る有機層と、この有機層の表面に、好適にはバッフ

ァ層を介して蒸着により形成されて成る陰極とを積層して成る。

【 0 0 8 6 】

有機層中に含まれるナイルレッド系赤色発光化合物の含有量は、通常の場合、0.01～10重量%、好ましくは0.1～5重量%である。ナイルレッド系赤色発光化合物の含有量が前記範囲内にあると、特に赤色発光が鮮やかに起こる。

【 0 0 8 7 】

ホール輸送性高分子としては、例えばポリビニルカルバゾール、ポリ（3-アルキレンチオフェン）が挙げられる。また、この有機層中には、増感剤としてルブレンが含有されているのが好ましく、特に、ルブレンとAlq3とが含有されているのが好ましい。

【 0 0 8 8 】

この電子輸送性発光層の厚みは、通常、30～300nm、好ましくは50～200nmである。この電子輸送性発光層の厚みが前記範囲にあると低電圧で高輝度に成るという利点がある。

【 0 0 8 9 】

この発明に係る発光素子は、例えば一般に直流駆動型の素子として使用することができ、また、パルス駆動型の素子及び交流駆動型の素子としても使用することができる。従来のナイルレッドはオレンジ色にしか発光しなかったが、この発明に係る発光素子は、ナイルレッド系赤色発光化合物を含有するので、深紅の赤に近い赤色を高輝度で発光する。

【 0 0 9 0 】

この発明に係る発光素子における発光層に発光物質として前記ナイルレッド系赤色発光化合物しか含まれていないのであれば、その発光層は赤色に発光する。この発光層に、ナイルレッド系赤色発光化合物と、青色発光化合物と、緑色発光化合物とが含まれていると、この発光層は白色に発光する。

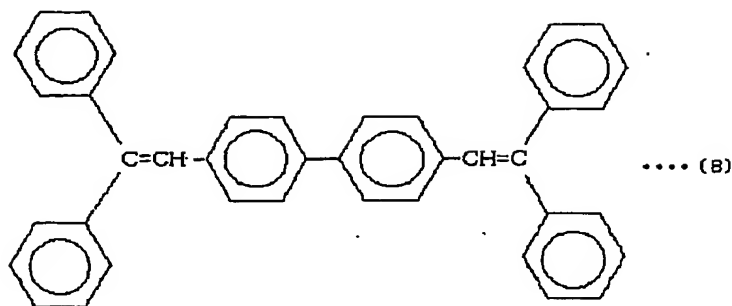
【 0 0 9 1 】

前記青色発光化合物としては、ジフェニルビニルピフェノール系青色発光化合物、スチルベン系青色発光化合物等を挙げることができる。好適なジフェニルビニルピフェノール系青色発光化合物としては、構造式（8）で示されるDPVB

i 等を挙げることができる。

【0092】

【化29】

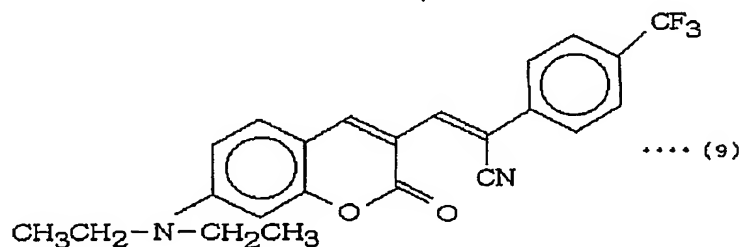


【0093】

前記緑色発光化合物としては、クマリン系緑色発光化合物、インドフェノール系緑色発光化合物及びインジゴ系緑色発光化合物を挙げることができ、構造式(9)で示されるクマリン系緑色発光化合物が好適である。

【0094】

【化30】



【0095】

この発明に係る発光素子を白色に発光させるには、発光層におけるナイルレッド系赤色発光化合物と青色発光化合物と緑色発光化合物との配合割合は、通常、重量比で、5～200：10～100：50～20000であり、好ましくは10～100：50～500：100～10000である。

【0096】

赤色に発光する素子及び白色に発光する発光素子は、蛍光灯等の照明装置、表示装置等に利用することができる。

【0097】

【実施例】

(実施例1)

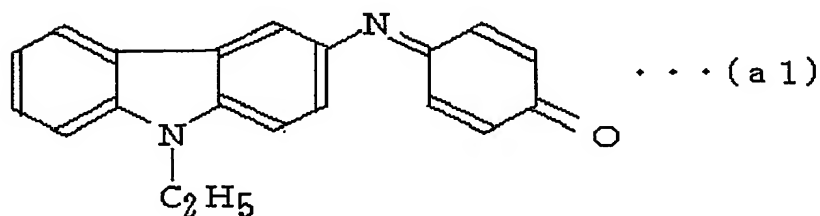
＜エチルカルバゾールインドフェノールの合成＞

1000 mL三つ口フラスコに、硫酸600 gを入れて、反応系を -50°C ～ -60°C に冷却した。そこにエチルカルバゾール17.5 g (89.7 mmol)と4-ニトロソフェノール(40%含水)25 g (122 mmol)との混合物をゆっくりと加えた。その後 -30°C ～ -40°C に保ったまま6時間攪拌した。反応終了後、三つ口フラスコの内容物を氷水中に加えた。冷時にヌッチェでろ過し、ペースト状の残さを5%炭酸ナトリウム水溶液に加えて中和した。そのまま一晩冷蔵庫で保存し、ヌッチェでろ過した。残さの固体を水洗し、硫酸デシケーターで乾燥させ、黒い固体36 gを得た。この化合物のNMRチャートを図2に示した。このNMRチャート及び元素分析値等から、この黒い固体は以下の構造式(a1)で示される。

元素分析結果

【0098】

【化31】



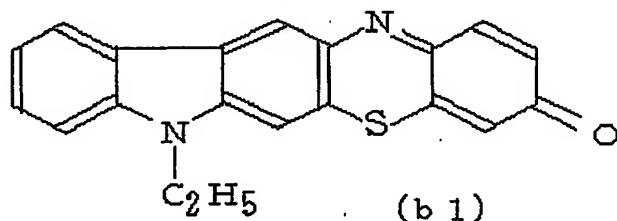
【0099】

200 mLの3つ口フラスコに、前記化合物(a1)10 g (33.3 mmol)、硫黄粉2.13 g (66.6 mmol)、ヨウ素0.4 g、及びo-ジクロロベンゼン50 mLを入れ、オイルバスを用いて 190°C まで加熱し、2時間反応させた。反応後、室温まで冷却し、o-ジクロロベンゼンを留去した。残さをクロロホルムを用いたカラムクロマトグラフィーで精製し、黒色固体1.3 g得た。この化合物のNMRチャートを図3に示した。このNMRチャートより、

この化合物は以下の構造式 (b1) で示される。

【0100】

【化32】



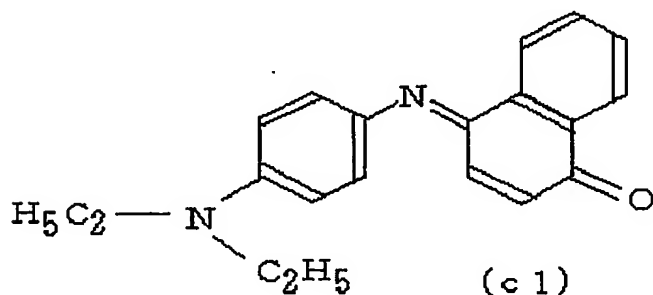
【0101】

(実施例2)

2000 mL 3つ口フラスコに、水酸化ナトリウム 8.0 g (200 mmol)、水 300 g を入れ、0℃まで冷却し、その温度下で、1-ナフトール 14.0 g (97.1 mmol) と N,N-ジエチル-4-ニトロソアニリン 16.6 g (93.4 mmol) のエタノール溶液 (600 mL) を徐々に滴下した。この温度を保ったまま、30分攪拌し、室温まで上げて、4時間反応させた。反応後、溶液を約半分になるまで濃縮し、水 1500 mL で希釈し、生成した沈殿物を水洗、乾燥し、赤紫色固体 8.0 g を得た。この化合物の NMR チャートを図 4 に示した。この NMR チャートから、この化合物は以下の構造式 (c1) で示される。

【0102】

【化33】



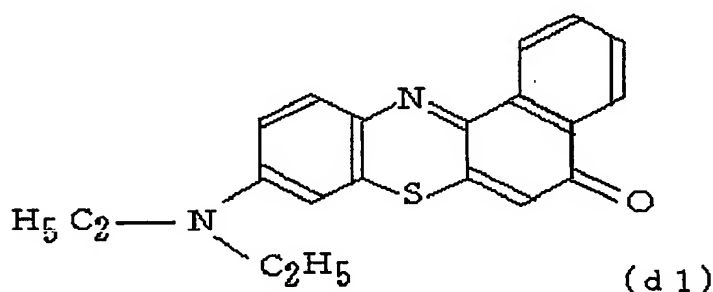
【0103】

300 mL ナスフラスコに、前記化合物 (c1) 8.0 g (26.3 mmol)

）、硫黄粉 1.69 g (52.6 mmol)、ヨウ素 0.3 g、及び *o*-ジクロロベンゼン 50 ml を入れ、オイルバスを用いて 185℃ まで加熱し、2.5 時間反応させた。反応後、室温まで冷却し、*o*-ジクロロベンゼンを留去した。残さをクロロホルムを用いたカラムクロマトグラフィーで精製し、黒色固体 1.0 g 得た。この化合物の NMR チャートを図 5 に示した。この NMR チャートから、この化合物は以下の構造式 (d1) で示される。

【0104】

【化34】



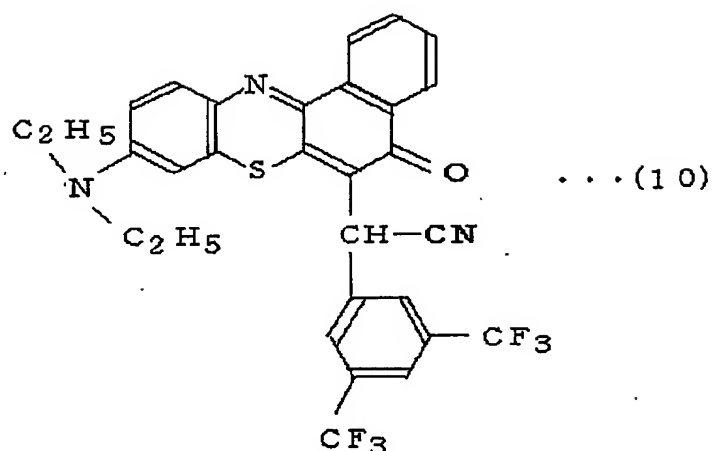
【0105】

(実施例3)

100 ml のナスフラスコに、前記実施例 2 で得られたナイルレッド系化合物 0.50 g (1.57 mmol)、3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニルアセトニトリル 0.40 g (1.57 mmol)、及び無水酢酸 25 ml を仕込んだ。ナスフラスコ内の溶液をシリコンオイルバスで 135℃ にまで加熱し、4 時間反応させた。エバポレータを用いて無水酢酸を溜去し、クロロホルムに溶解させた。このクロロホルム溶液を 5% 水酸化ナトリウム水溶液及び水の順に洗浄し、硫酸ナトリウムを加えて 30 分間静置し、脱水した。この溶液をエバポレータで濃縮し、得られた固体をシリカゲル、ベンゼンを用いたカラムクロマトグラフィーで精製し、青紫色固体 30 mg を得た。合成された化合物の収率は 12% であり、この化合物の ^1H -NMR 及び IR のスペクトルは図 6 及び図 7 に示された通りである。これらの結果から、得られた化合物は、構造式 (10) で示される化合物であると同定された。

【0106】

【化 3 5】



【0107】

混合キシレンに構造式(10)で示されるナイルレッド系赤色発光化合物を10mg/Lの濃度になるように溶解して試料液を調製した。この試料液を、島津製作所製のF-4500型分光蛍光光度計に装填して、以下の条件にて蛍光スペクトルを測定した。得られた蛍光スペクトルを図8に示した。

【0108】

測定条件

測定モード	波長スキャン
励起波長	365nm
蛍光開始波長	400nm
蛍光終了波長	800nm
スキンスピード	1200nm/分
励起側スリット	5.0nm
蛍光側スリット	5.0nm
ホトマル電圧	700V

図8から判るように、この実施例で得られたナイルレッド系赤色発光化合物は、赤色の蛍光を発することが確かめられた。

【0109】

【発明の効果】

この発明によると、従来得ることのできなかつた、より深紅に近いピーク波長を有する赤色の発光が高輝度で可能な、新規物質であるところの、熱及び光に安定なニルレッド系赤色発光化合物を提供することができる。

【0110】

この発明によると、白色に発光可能な素子を製造することのできる新規なニルレッド系赤色発光化合物を提供することができる。

【0111】

この発明によると、前記新規なニルレッド系赤色発光化合物を簡単に製造することのできる製造方法を提供することができる。

【0112】

この発明によると前記ニルレッド系赤色発光化合物の前駆体乃至原料であるニルレッド系化合物を提供することができる。

【0113】

この発明によるとニルレッド系化合物を容易に工業的に製造することのできるニルレッド系化合物の製造方法を提供することができる。

【0114】

この発明によると、高輝度で深紅に近い赤色に発光するEL素子を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

図1は有機EL素子の一例を示す説明図である。

【図2】

図2は実施例1で製造された中間体(a1)のNMRチャートである。

【図3】

図3は実施例1で製造されたニルレッド系化合物(b1)のNMRチャートである。

【図4】

図4は実施例2で製造された中間体(c1)のNMRチャートである。

【図5】

図 5 は実施例 2 で製造されたナイルレッド系化合物 (d 1) の NMR チャートである。

【図 6】

図 6 は実施例 3 で製造されたところの、式 (1 0) で示されるナイルレッド系赤色発光化合物の NMR チャートである。

【図 7】

図 7 は実施例 3 で製造されたところの、式 (1 0) で示されるナイルレッド系赤色発光化合物の I R チャートである。

【図 8】

図 8 は実施例 3 で製造されたところの、式 (1 0) で示されるナイルレッド系赤色発光化合物の蛍光スペクトルチャートである。

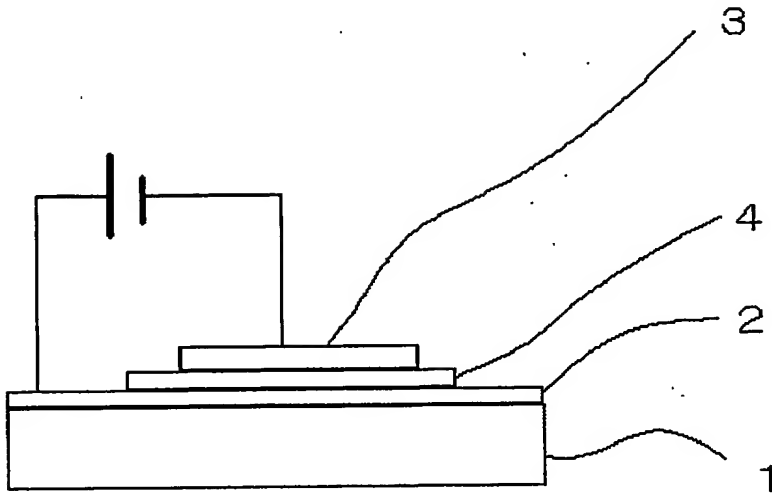
【符号の説明】

1 . . . 基板、 2 . . . 陽極、 3 . . . 陰極、 4 . . . ホール輸送層、 5 . . . 発光層。

【書類名】

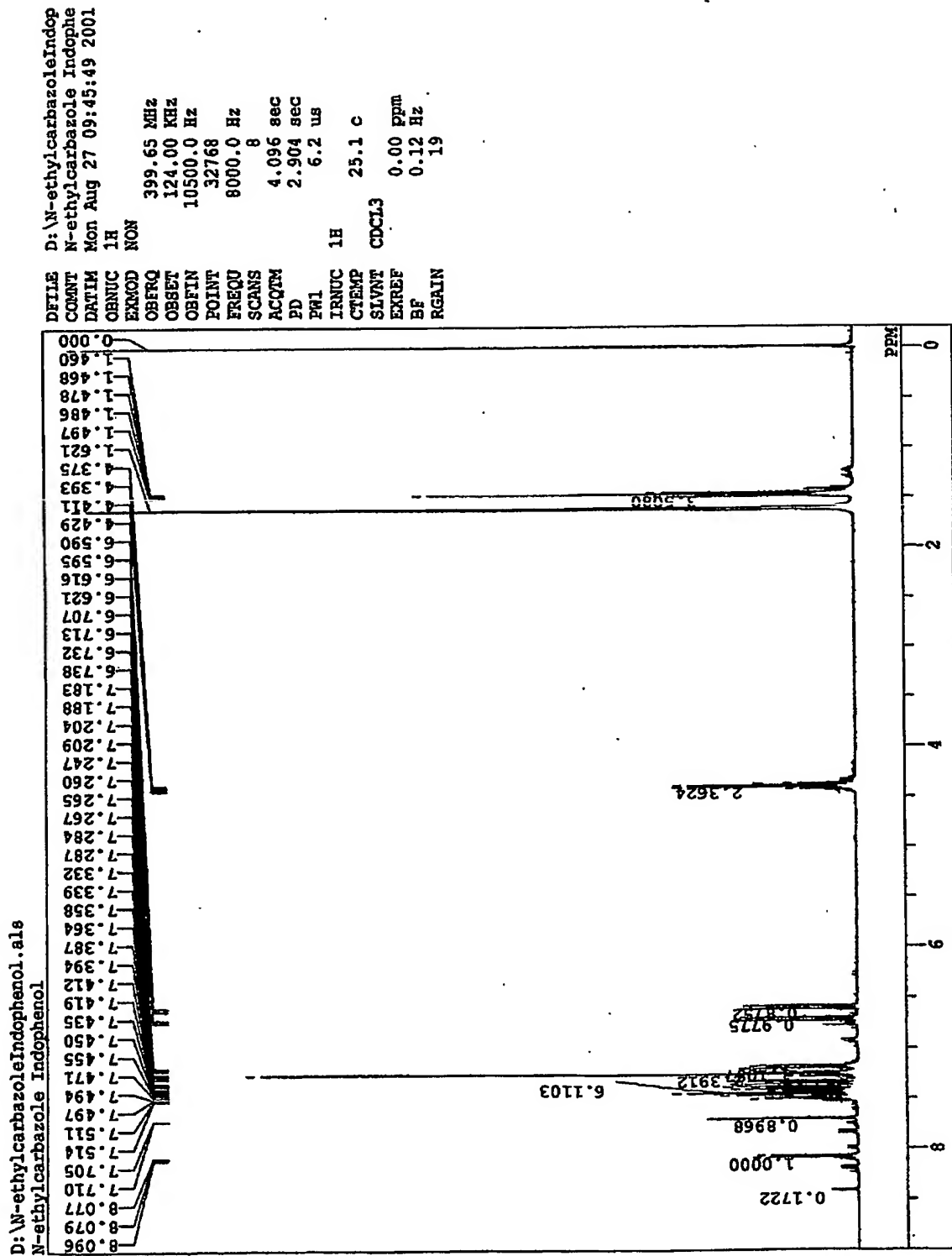
図面

【図1】



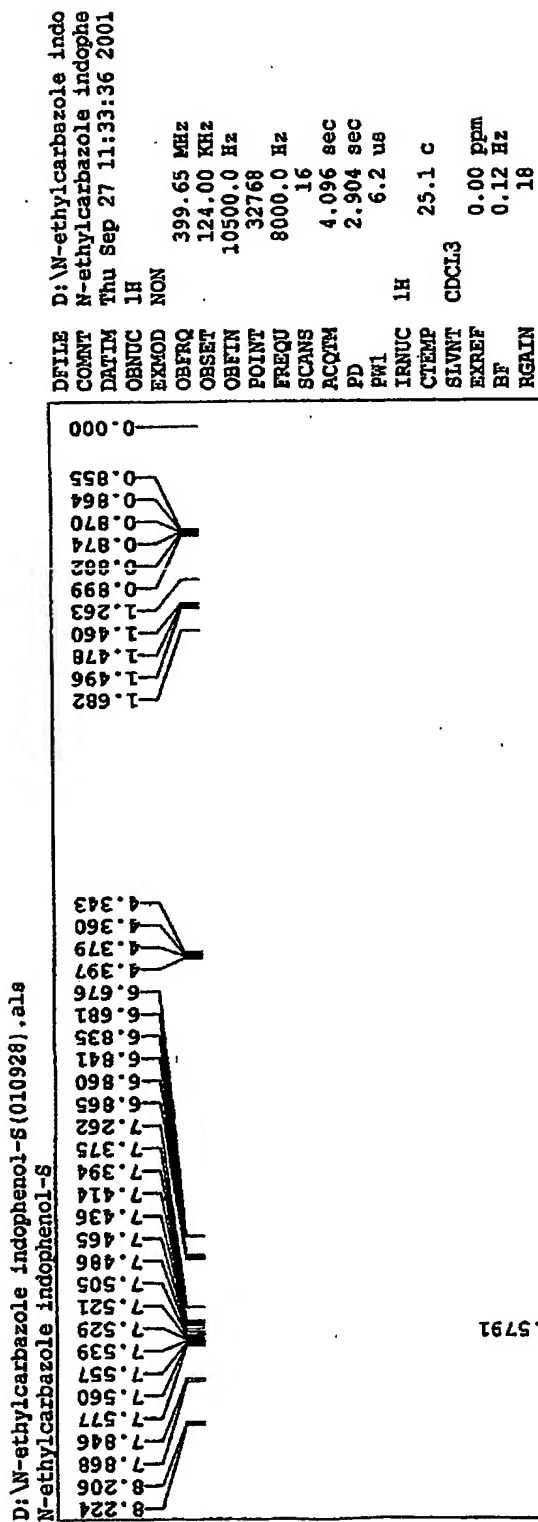
BEST AVAILABLE COPY

【図 2】



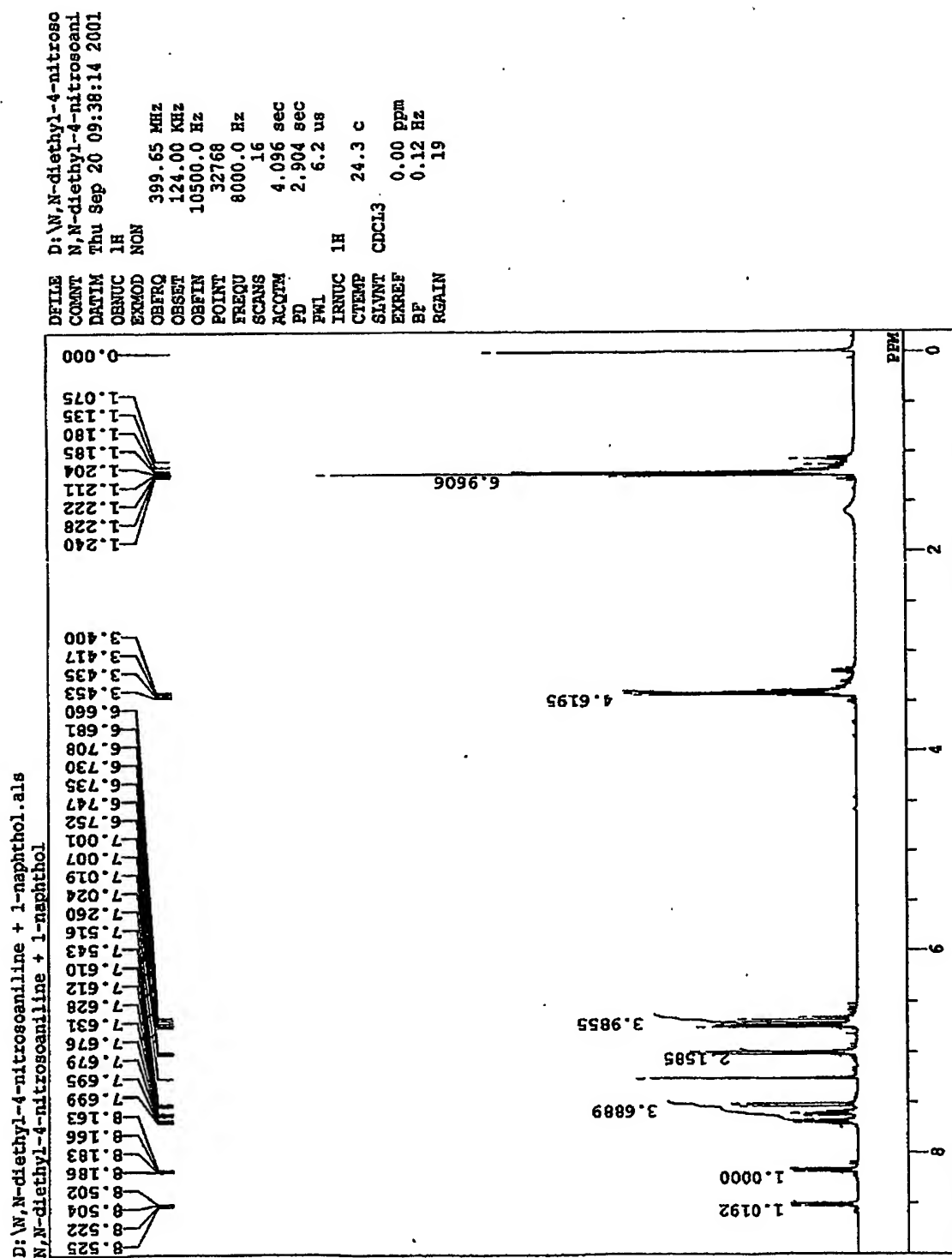
BEST AVAILABLE COPY

【図 3】



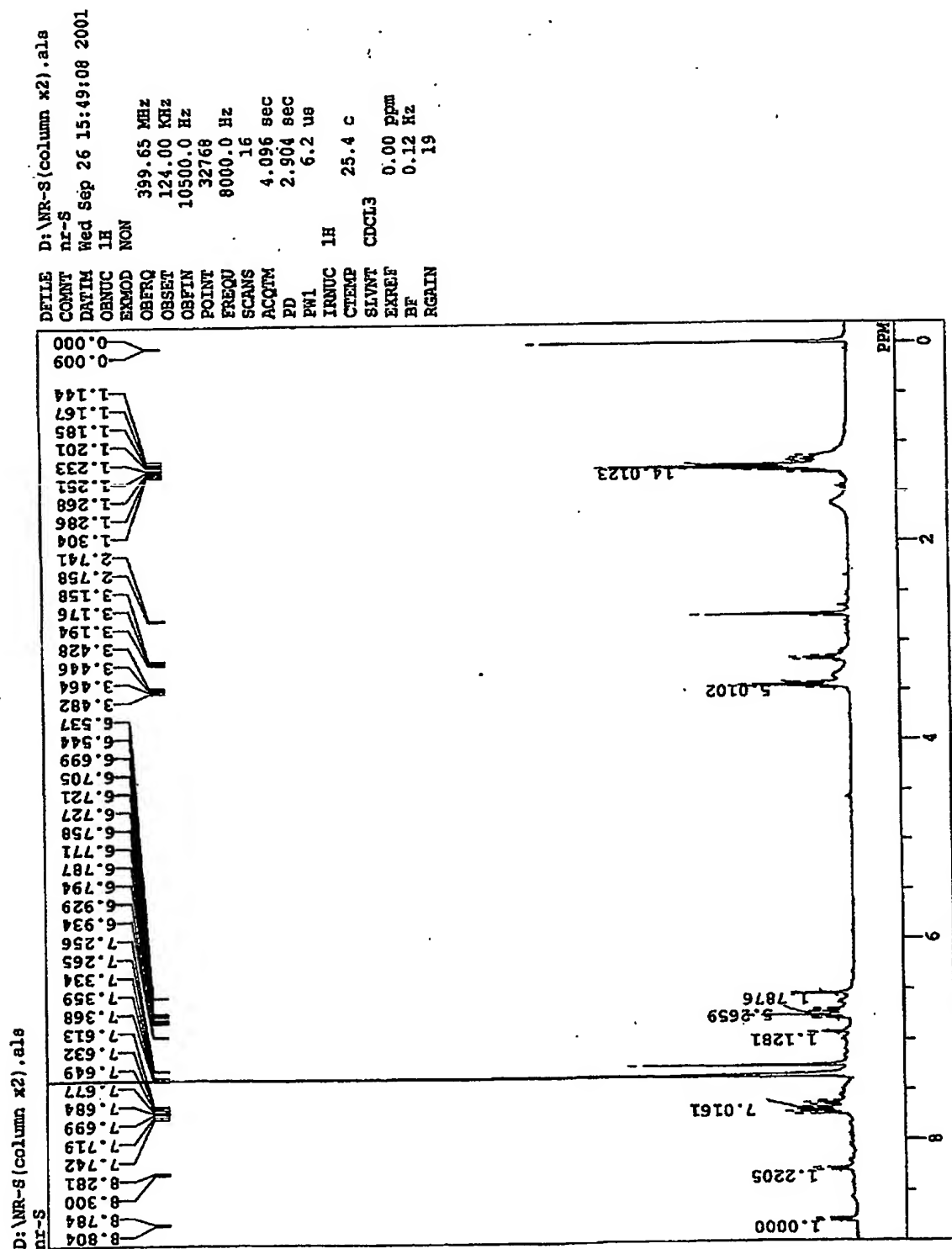
BEST AVAILABLE COPY

【図 4】



BEST AVAILABLE COPY

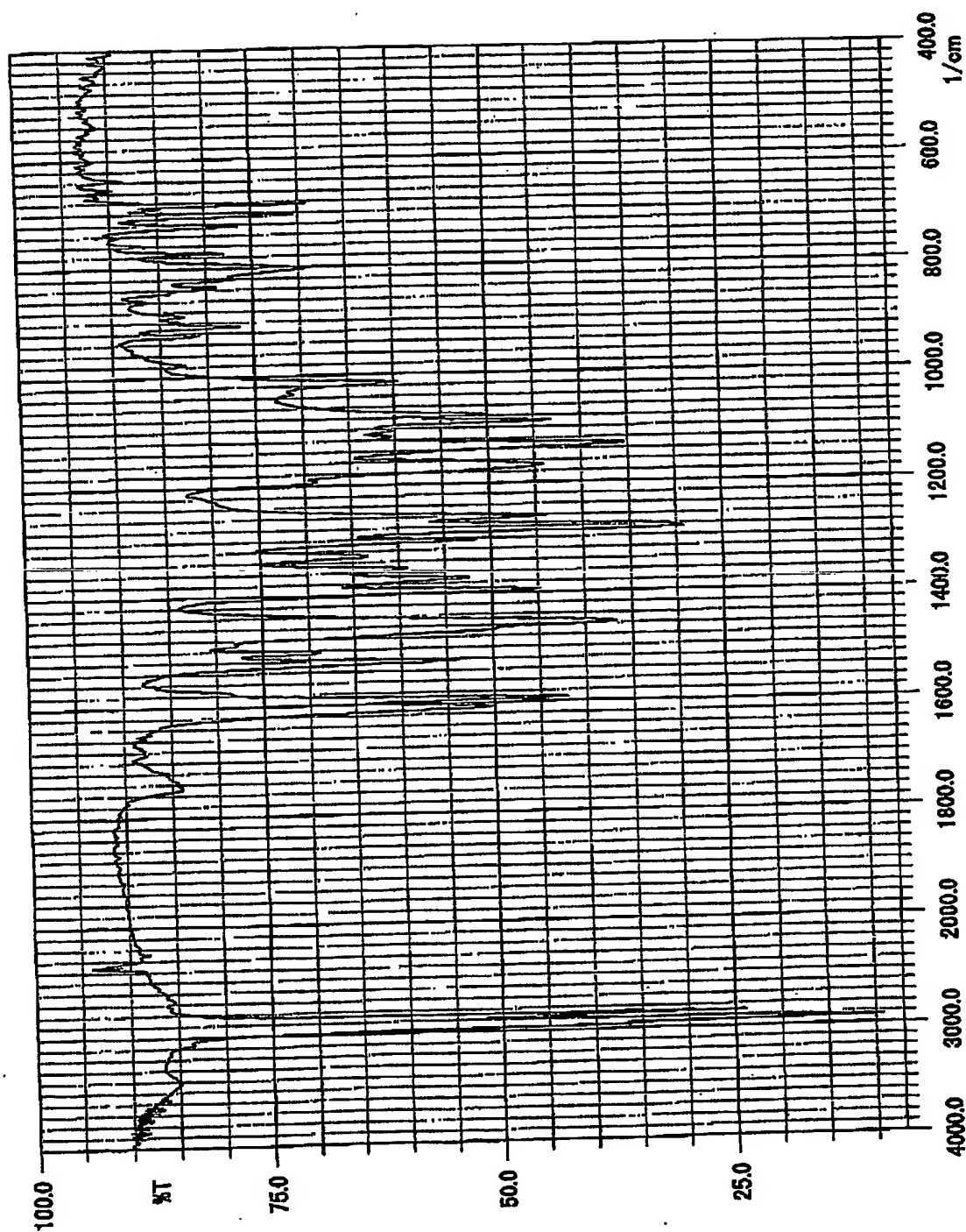
【図 5】



BEST AVAILABLE COPY

BEST AVAILABLE COPY

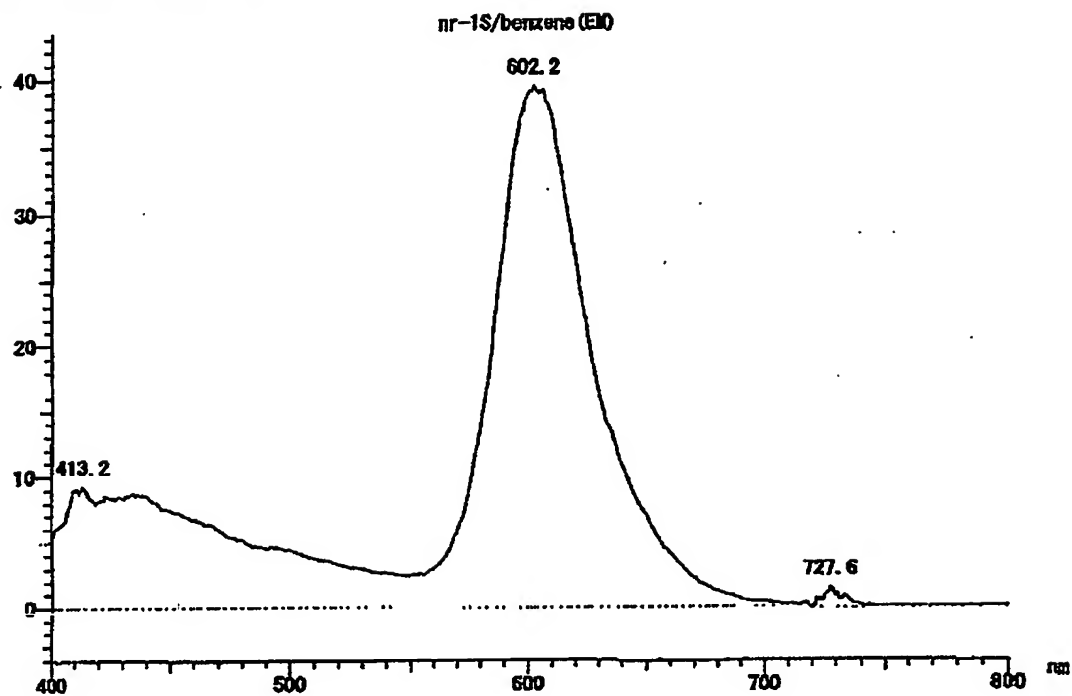
【図 7】



BEST AVAILABLE COPY

【図 8】

14-1: 01/10/03 10:39:59



BEST AVAILABLE COPY

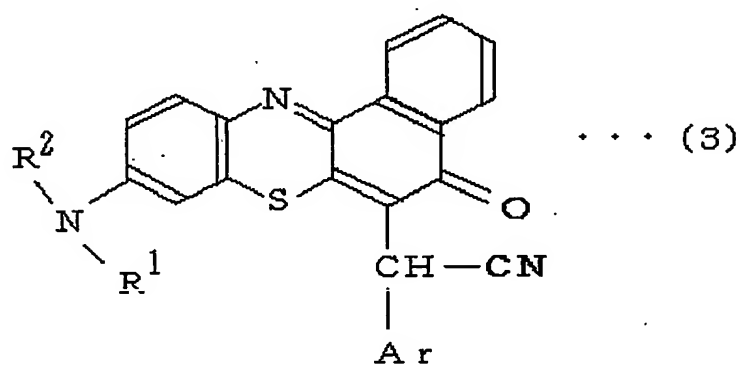
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 深紅に近い赤色発光可能なナイルレッド系新規化合物を提供、その新規製造方法を提供、深紅に近い高輝度赤色発光素子の提供

【解決手段】 以下の構造式を有するナイルレッド系赤色発光化合物、その製造方法及びそれを利用した高輝度赤色発光素子。

【化 1】



【選択図】 なし。

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000108546]

1. 変更年月日	1990年 8月16日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都港区高輪2丁目21番44号
氏 名	タイホー工業株式会社